Beiträge

zur

Kenntnis des Quercits.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt von

Johannes Schäfer

aus Hessheim (Rheinpfalz).

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1896.

München 1896.

Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Beiträge

zur

Kenntnis des Quercits.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt von

Johannes Schäfer

aus Hessheim (Rheinpfalz).

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1896.

München 1896.

Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Nachfolgende Arbeit wurde im Privatlaboratorium des Herrn Professors Dr. Kiliani an der Kgl. Technischen Hochschule zu München verfertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Professor Dr. Kiliani, meinen innigsten Dank auszusprechen, einmal für die Förderungen und Ratschläge, die er mir bei der Abfassung der Arbeit zu Teil werden liess, andererseits für das mir in überaus liebenswürdiger Weise überlassene Material.

Einleitung.

Braconot fand in den Eicheln einen Körper, den er anfangs für Milchzucker hielt, obwohl bei der Oxydation desselben mittelst Salpetersäure keine Schleimsäure entstand[1]).

Dessaignes untersuchte den Körper genauer und nannte ihn zuerst „Eichelzucker“[2]), dann „Quercit“[3]). Der genannte Forscher ermittelte den Schmelzpunkt des Quercits (235°), seine Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$ und machte ferner die wichtige Beobachtung, dass der „Eichelzucker“ Kupferlösung nicht zu reduzieren vermag. Dessaignes beschrieb endlich noch ein Nitroderivat und eine Quercitschwefelsäure.

Berthelot[4]) fand später bei seinen Untersuchungen über die esterartigen Abkömmlinge zuckerartiger Körper, dass der Quercit beim Erhitzen mit Stearinsäure und Weinsäure ebenfalls esterifiziert wird. Er erhielt aber nur amorphe Produkte, welche nicht zu bestimmten Schlüssen auf die Konstitution des Quercits berechtigten.

Homann[5]) suchte hauptsächlich durch Sättigen des Quercits mit Acetylradikalen die Anzahl der im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen festzustellen. Er gewann dabei einen Körper, welcher sowohl nach seiner elementaren

---

[1]) Ann. chim. et phys. [3] XXVII, 392.
[2]) Compt. rend. XXXIII, 308.
[3]) Ibid. 462.
[4]) Compt. rend. XLI, 452.
[5]) Lieb. Ann. 190, 282.

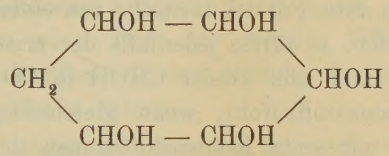
Zusammensetzung als auch nach der Quantität von Essigsäure, welche aus ihm durch Verseifung abgespalten werden konnte, als Quercitpentacetat aufzufassen wäre, so dass demnach der Quercit als fünfwertiger Alkohol $C_6H_7(OH_5)$ betrachtet werden müsste. Leider ist aber jenes Acetylderivat ebenfalls nur amorph und insoferne erscheint die erwähnte Schlussfolgerung, so lange sie keine andere Stütze erhält, nicht einwurfsfrei.

Die umfang- und inhaltreichste Arbeit über Quercit verdanken wir Prunier[1]). Dieselbe enthält zunächst genaue Angaben über Krystallform, spez. Gewicht, Drehungsvermögen und über das Verhalten des „Eichelzuckers" beim Erhitzen für sich oder mit Aetzkali (Bildung von Hydrochinon und Chinon). Sodann stellte Prunier verschiedene Essigsäure- und Buttersäure-Ester des Quercits dar, von welchen aber ebenfalls keiner zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Er studierte ferner die Einwirkung der konzentrierten Halogenwasserstoffsäure auf den Quercit und erhielt mittelst Chlorwasserstoffsäure einen krystallinischen Monochlorquercit $C_6H_{11}O_4Cl$ und zwei chlorreichere Produkte, nämlich $C_6H_9O_2Cl_3$ und $C_6H_7Cl_5$. Die beiden letzteren Substanzen krystallisieren nach Prunier in Nadeln, können also in wirklich reinem Zustande gewonnen werden und infolgedessen darf man ihre Entstehung als einen vollgültigen Beweis betrachten für die Auffassung, dass der Quercit 5 Hydroxylgruppen enthält, also $C_6H_7(OH_5)$ ist. Von geringerem Interesse sind Pruniers Resultate betreffs Einwirkung der Bromwasserstoffsäure, da hiebei kompliziertere Prozesse eintreten. Um so bedeutungsvoller für die Beurteilung der Konstitution des Quercits erwies sich aber die Erhitzung des Quercits mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure. Hiebei gewann nämlich Prunier in sehr beträchtlicher Aus-

[1]) Ann. chim. et phys. [5] 15, 1.

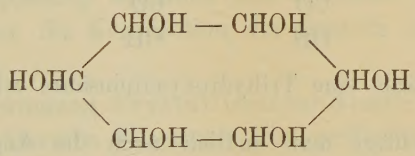
beute Benzol als Reduktionsprodukt. Demnach schien der Quercit nicht in näherer Beziehung zur Zuckergruppe zu stehen, er war vielmehr ein fünffach hydroxyliertes Hexahydrobenzol.

Diese Auffassung wurde noch bestärkt, als Kannonikow[1]) mitteilte, dass das Molekularbrechungsvermögen des Quercits genau entsprechend demjenigen sei, welches auf Grund der Konstitutionsformel:



berechnet werden kann.

Als aber Maquenne[2]) seine schönen Untersuchungen über den Inosit veröffentlichte und in demselben nachgewiesen hatte, dass dieser Körper ein hexahydroxyliertes Hexahydrobenzol, also:



und folglich der nächste Verwandte des Quercits ist (die Richtigkeit der Kannonikow'schen Formel vorausgesetzt), haben Kiliani und Scheibler[3]) den Eichelzucker mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert, in der Hoffnung, auf diesem Wege zu ähnlichen, unzweifelhaft der aromatischen Reihe angehörigen Produkten zu gelangen, wie sie

---

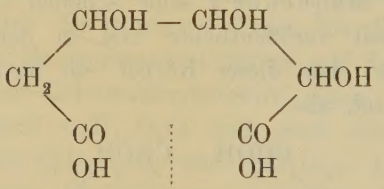
[1]) Beilstein, Handb. II. Aufl. I, 284.

[2]) Ann. chim. et phys. [6] 12, 80.

[3]) Ber. 22, 517.

Maquenne aus dem Inosit erhalten hatte. Ueberraschender Weise wurden aber als Oxydationsprodukte zwei Körper der Fettreihe gewonnen, die auch mehrfach aus Zuckerarten entstehen, nämlich Schleimsäure und Trihydroxyglutarsäure. Diese Beobachtung veranlasste Kiliani und Scheibler zu folgender Aeusserung[1]):

„Die Entstehung der Schleimsäure erscheint schwer vereinbar mit der Formel Kannonikows. Wird nämlich ein Körper, wie ihn diese Formel darstellt, von einem Oxydationsmittel angegriffen, so dürfte jedenfalls der erste Vorgang die Umwandelung einer oder zweier CHOH in CO sein, worauf bei weiterer Sauerstoffzufuhr, wenn gleichzeitig eine zweibasische Säure mit sechs Kohlenstoffatomen sich bilden soll, Spaltung des Ringes erfolgen müsste, z. B. in folgendem Sinne:



d. h. man würde eine Trihydroxyadipinsäure erhalten."

Berücksichtigt man endlich noch die Angaben Raymans[2]), wonach der Quercit beim Erhitzen mit Jod und Kalilauge auffallend viel Jodoform liefert, was dazu verleiten könnte, ein Methyl im Molekül des Quercits anzunehmen, so muss man zugeben, dass die Frage nach der Konstitution des Quercits noch nicht endgültig beantwortet erscheint, oder dass zum mindesten weitere Beiträge zur Kenntnis dieser interessanten Substanz wünschenswert sein dürften.

---

[1]) Ber. 22, 520.

[2]) Bull. Soc. chim. 1887 [1] tom. 47, 668.

Herr Professor Kiliani übertrug mir nun die Lösung dieser Aufgabe und zwar sollte zunächst versucht werden, Acetyl- oder Benzoylderivate des Quercits in krystallisiertem Zustande zu gewinnen.

Weiter war die Beibringung eines direkten Beweises für die Existenz eines Radikals — CH_2 — im Molekül des Quercits anzustreben. Zur Beantwortung dieser Frage schien die Oxydation mittelst Kaliumpermanganat, über welche sich in der älteren Litteratur keinerlei Notiz findet, das geeignetste Hilfsmittel zu sein. Denn sie musste, falls wirklich ein — CH_2 — vorhanden war, zur Bildung der leicht nachweisbaren Malonsäure führen.

Endlich schien es noch von Interesse, die Einwirkung des Broms auf Quercit bei Gegenwart von Wasser und gewöhnlicher Temperatur zu studieren, was bisher ebenfalls nicht geschehen war. Hier durfte man, falls überhaupt eine Reaktion erfolgte, die Bildung ketonartiger Produkte erwarten, welche entweder an und für sich oder eventuell nach Verkuppelung derselben mit Blausäure wichtige Aufschlüsse über die Konstitution des Quercits zu geben versprachen.

Die Gewinnung krystallisierter Acetyl- oder Benzoylderivate des Quercits gelang mir trotz vielfacher Bemühungen ebensowenig wie den Forschern, welche sich früher mit der Lösung dieses Problems beschäftigt haben. Ich verzichte deshalb auf nähere Beschreibung dieser Versuche.

Dagegen führte die Oxydation mit Permanganat zu dem gewünschten Ziele, d. h. es konnte unter den Oxydationsprodukten Malonsäure und zwar mit Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Auch die Einwirkung des Broms schien anfangs sehr viel Aussicht auf Erfolg zu bieten, insofern bei dieser Oxydationsmethode zweifellos in grosser Menge Substanzen ent-

stehen, welche energisch alkalische Kupferlösung reduzieren, also wahrscheinlich Ketone sind. Bei den Versuchen, diese Körper in reinem Zustande zu isolieren, stiess ich aber auf ausserordentliche Schwierigkeiten, so dass ich mich schliesslich damit begnügen musste, die Bildung eines Diketons durch die Ueberführung desselben in das entsprechende Osazon nachzuweisen.

Experimenteller Teil.

A. Oxydation mittelst Kaliumpermanganat.

I. Ermittelung des Verbrauchs an Kaliumpermanganat.

Um die notwendige Menge von Kaliumpermanganat zu ermitteln, die nötig ist, um die Oxydation des Quercits bis zu einem gewissen Grade durchzuführen, nämlich bis die Farbe des Permanganats längere Zeit in der Oxydationsmischung erhalten bleibt, wurde in folgender Weise verfahren:

1,89 g Quercit wurden in 180 g kalten Wassers gelöst. Zu dieser Lösung wurde in der Kälte mittelst einer Gay-Lussac-Bürette eine Permanganatlösung (1 : 30) hinzugegeben. Anfangs war keine Einwirkung zu beobachten. Erst nach Verlauf von einer Stunde begann die Reaktion, verlief aber dann bei weiterem Zusatze des Oxydationsmittels sehr rasch und energisch. Die rotviolette Farbe verschwand sofort nach dem Zusatz. Als dann 213 cbcm der Permanganatlösung zugegeben waren, ohne dass die Farbe des Permanganats sich in dem Oxydationsgemische längere Zeit — auch nur eine Viertelstunde lang — erhalten hätte, wurde vorsichtshalber der Versuch abgebrochen. Es wurden somit auf 1 g Quercit 3,89 g Kaliumpermanganat verbraucht.

II. Prüfung auf Malonsäure.

Fein gepulverter Quercit wurde in 100 Teilen Wasser gelöst und hiezu 4 Teile Kaliumpermanganat (Lösung 1:30) im Zeitraum von 4 Stunden gegeben. Anfangs wurde Quercit in grösseren Quantitäten (5—10 g), später behufs Erzielung besserer Ausbeuten in Mengen von je 2 g oxydiert. Die oben angegebenen charakteristischen Eigentümlichkeiten wurden bei jedem Versuche beobachtet. Nachdem das Oxydationsgemisch über Nacht gestanden hatte, wurde von dem abgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltriert und letzteres mit Wasser gewaschen. Da die Bildung von in Wasser schwer löslichen Oxydationsprodukten nicht unmöglich erschien, behandelte ich dann eine Probe des Superoxyds mit wässeriger schwefeliger Säure, erhielt aber dabei eine klare Lösung, so dass obige Vermutung sich nicht bestätigte.

Das schwach gelblich gefärbte Filtrat wurde nun mit Salzsäure genau neutralisiert (wobei sich Kohlensäure entwickelte) und behufs Fällung der gebildeten Oxalsäure mit Chlorcalcium versetzt. Der reichlich entstehende Niederschlag erwies sich nach entsprechender Reinigung als lediglich aus oxalsaurem Calcium bestehend.

Das Filtrat vom Calcium-Oxalate wurde durch Eindampfen ziemlich weit konzentriert, mit Salzsäure versetzt, bis durch Tropäolinpapier freie Mineralsäure nachweisbar war, und 8—10 mal mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess bei der Verdunstung eine krystallisierbare, jedoch durch gelbe, klebrige Masse verunreinigte Säure. Da wegen der Leichtlöslichkeit der letzteren in Wasser die Gewinnung der Säure als solcher voraussichtlich mit zu grossen Verlusten verbunden gewesen wäre, schritt ich zur Darstellung von Salzen und fand durch Vorversuche, dass sowohl das Baryum- als auch das Calcium-Salz geeignet sein dürften, die Identifizierung der Säure zu ermöglichen. Da sich ferner

zeigte, dass die fragliche Säure nur durch sehr oft wiederholtes Ausschütteln mit Aether der wässerigen Lösung vollständig entzogen wird, schlug ich zur Ansammlung der Säure in einer für die Gewinnung der erwähnten Salze geeigneten, mässig konzentrierten Lösung folgenden Weg ein:

Der mit der salzsauren Lösung geschüttelte Aether wurde abgehoben und in einer zweiten Flasche mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, hierauf von dieser getrennt und wieder zur Extraktion der salzsauren Flüssigkeit benützt. Dieses Verfahren wurde ungefähr zwanzigmal wiederholt und genau darauf geachtet, dass die Sodalösung alkalisch blieb. Auf diese Weise gelang es, mittelst eines relativ kleinen Volumens Aether und ohne jede Destillation des letzteren die gesamte krystallisierbare Säure in die Sodalösung überzuführen. Diese wurde nach Beendigung jener Operationen durch Salzsäure genau neutralisiert, durch Schütteln mit Blutkohle entfärbt, in zwei Portionen geteilt und die eine derselben mit Chlorbaryum, die andere mit Chlorcalcium im Ueberschusse versetzt. In beiden Fällen bildeten sich, eventuell nach entsprechender freiwilliger Verdunstung, Krystalle.

Baryumsalz, sternförmig gruppierte Nadeln, ganz aussehend wie malonsaures Baryum, welches ich zum Vergleiche herstellte. Die Analyse der gereinigten Krystalle ergab folgende Resultate:

0,12 g lufttrockenes Salz ergaben beim Erhitzen auf 100° einen Gewichtsverlust von 0,019 g, entsprechend einem Verluste von 7,5% Wasser.

Berechnet für den Verlust von 1 Mol. Wasser aus $C_3H_2O_4Ba + 2H_2O$: 6,59%.

0,1136 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,0865 g CO_3Ba, entsprechend 52,94% Ba.

Berechnet für $C_3H_2O_4Ba + H_2O$: 53,30% Ba.

Wie man sieht, hat das aus Quercit gewonnene Baryumsalz nicht bloss übereinstimmende Resultate mit den berech-

neten Werten gegeben, es stimmt auch mit der von Pinner und Bischoff[1]) als „für malonsaures Baryum charakteristisch“ bezeichneten Eigenschaft überein, dass es nämlich beim Erhitzen auf 100° noch ein Molekül Krystallwasser behält.

Calciumsalz: Feine, zu sternartigen Warzen vereinigte Nadeln, die in trockenem Zustande Asbestkrystallen nicht unähnlich sahen. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0,3055 g des aus Quercit gewonnenen Salzes erlitten beim Trocknen im Vakuum einen Gewichtsverlust von 0,0678 g, entsprechend 22,23%.

Beim Erhitzen auf 100° verlor diese Menge weitere 0,0126 g, entsprechend 4,15%.

0,2282 g dieses bei 100° getrockneten Salzes ergaben nach dem Glühen 0,0823 g CaO, entsprechend 36,06% CaO oder 25,75% Ca. Umgerechnet auf die ursprüngliche lufttrockene Substanz ergiebt sich 19,09% Ca.

Diese Beobachtungen und Resultate stimmen aber nicht mit den Angaben überein, die sich hinsichtlich des Wassergehaltes in der Litteratur finden. Nach Finkelstein[2]) krystallisiert malonsaurer Kalk mit $1^3/_4$ H_2O; Haushofer[3]) giebt als Wassergehalt 2 Moleküle an, während Miczynski[4]) angiebt, dass das bei 100° getrocknete Salz noch 4 Moleküle H_2O enthalte. Massol[5]), der sich eingehend mit dem Studium des malonsauren Calciums beschäftigte, giebt an, dass das Salz unter 15° mit 4 H_2O auskrystallisiere, über 35° mit 2 H_2O und bei 20—30stündigem Erhitzen im Wasserstoffstrome bei 135° alles Wasser verliere.

Deshalb wurde malonsaurer Kalk durch Vermischen von malonsaurem Natrium mit Chlorcalcium hergestellt. Das so

---

[1]) Lieb. Ann. **179**, 94; vergl. auch Miczynski, Monatshefte für Chemie 1886, 7, 529.

[2]) Lieb. Ann. **133**, 343.

[3]) Jahresber. 1881, 699.

[4]) Monatsschrift für Chemie 1886, **7**, 529.

[5]) Compt. rend. **108**, 813—816.

erhaltene Salz hatte mit dem aus Quercit gewonnenen und oben beschriebenen ganz gleiches Aussehen und gleiche Krystallform. Auch die analogen Analysenresultate hatten eine ziemlich genaue Uebereinstimmung:

0,6641 g malonsaurer Kalk erlitten beim Trocknen im Vakuum einen Gewichtsverlust von 0,1465 g, entsprechend 22,06%.

Beim Erhitzen auf 100° verlor diese Menge weitere 0,026 g, entsprechend 3,92%.

0,235 g bei 100° getrockneter malonsaurer Kalk gab nach dem Glühen 0,084 g CaO, entsprechend 35,77% CaO oder 25,48% Ca. Umgerechnet auf die ursprünglich lufttrockene Substanz ergiebt sich 18,89% Ca.

Eine kurze tabellarische Zusammenstellung dürfte die Uebereinstimmung beiderseitiger Analysen mehr hervortreten lassen.

100 Teile:

a) malonsaurer Kalk hatten:	b) aus Quercit gewonnen:
1. Beim Trocknen im Vakuum Verlust: 22,06	22,23
2. beim Erhitzen mit 100° Verlust: 3,92	4,15
3. ergaben nach dem Glühen: 35,77 CaO	36,06 CaO
oder: 25,48 Ca	25,75 Ca
bezogen auf lufttrockene Substanz: 18,89	19,09

Berechnet für $C_3H_2O_4Ca + 4\,H_2O$: 18,69% Ca.

Nebenbei sei bemerkt, dass in Berücksichtigung obigen Resultates man die Annahme machen kann, dass das lufttrockene malonsaure Calcium 4 Moleküle Krystallwasser enthalte, beim Erhitzen auf 100° davon 3 verliere. Theoretisch würde sich dieser Verlust auf 25,25% berechnen.

Gefunden wurde:

	a.	b.
1.	22,06%	22,23%
2.	3,92%	4,15%
	25,98%	26,38%.

Es steht somit als Resultat fest, dass bei der Oxydation des Quercits mittelst Kaliumpermanganat neben reichlicher Menge von Kohlensäure und Oxalsäure Malonsäure entsteht, welche als solche in Form ihres Baryum- wie auch Calciumsalzes bestimmt wurde; und so ist damit der Beweis geliefert für das Vorhandensein von — CH_2 — im Quercit.

III. Untersuchung auf andere Oxydationsprodukte.

Die diesbezügliche Untersuchung erstreckte sich nach zwei Richtungen:

a) Untersuchung auf Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt als Malonsäure;

b) Untersuchung auf reduzierende (aldehyd- oder ketonartige) Körper.

Nach der ersten Richtung hin versuchte ich in folgender Weise vorzugehen. Nachdem das Oxydationsgemisch mit Aether ausgeschüttelt war, wurde es mit Kalilauge genau neutralisiert und sehr stark (bis zum Ausscheiden von Chlorkalium) eingedampft. Die ziemlich gelb gefärbte Flüssigkeit wurde vom Chlorkalium abgesaugt und versucht, mit verschiedenen Metallen schwer lösliche Salze zu gewinnen. Lediglich mit Baryumchlorid erhielt ich bei Vorversuchen einen krystallinischen Niederschlag. Als zu der Hauptportion einige Tropfen Chlorbaryum gesetzt wurden, entstand eine leichte Trübung, welche sich als von schwefelsaurem Baryt herrührend erwies und auf einen geringen Gehalt des verwendeten Permanganates an Sulfat zurückzuführen sein dürfte.

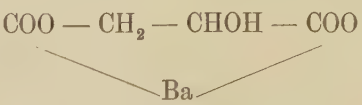
Dann wurde Chlorbaryum im Ueberschuss zugesetzt und die Flüssigkeit behufs Krystallisation der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einigen Tagen hatten sich Krystalle gebildet, die in ihrem äusseren Habitus eine gewisse Aehnlichkeit mit malonsaurem Baryum hatten (zu sternartigen Strahlenbüscheln vereinigte Nadeln). Die abfiltrierten und mit möglichst wenig Wasser ausgewaschenen Krystalle wurden auf Thon gepresst und an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Auf 100° erhitzt hatten sie folgende Gewichtsabnahme:

0,1256 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0039 g, entsprechend 3,10%.

Es wurde nun eine Baryumbestimmung durchgeführt. Als das Salz zu diesem Zwecke im Platintiegel geglüht wurde, entwickelte sich ein bedeutender, brenzlich riechender Rauch und blähte sich das Salz ungemein stark auf, zwei Erscheinungen, die ich beim Glühen des malonsauren Baryums niemals merkte. Die Baryumbestimmung hatte folgendes Resultat:

0,1256 g lufttrockener Substanz gaben 0,0920 g CO_3Ba, entsprechend 51,35% Ba.

Dieser Wert würde annähernd übereinstimmen mit dem für das Baryumsalz einer Monooxybernsteinsäure berechneten. Für ein solches:



würde sich ergeben 50,93% Ba.

Die oben erwähnten Beobachtungen beim Glühen des Salzes sprechen entschieden für das Vorliegen einer Säure, welche in ihrer Zusammensetzung der Zuckersäure näher steht, als dies bei der Malonsäure der Fall ist.

In Bezug auf das Vorhandensein reduzierender Körper im Oxydationsprodukt konnte soviel festgestellt werden, dass alkalische Kupferlösung reduziert wurde. Allein alle Versuche, einen derartigen Körper zu isolieren, blieben erfolglos. Ebenso vergebens waren die Versuche, dieselben als Hydrazone oder Osazone abzuscheiden. Lediglich unentwirrbare, schmierige Gemische entstanden hiebei.

B. Einwirkung von Brom.

I. Verlauf der Oxydation und Oxydationsprodukte.

Fein gepulverter Quercit, in Portionen zu je 3 g, wurde in einem mit Glasstöpsel versehenen Fläschchen mit 5 Teilen Wasser und 3 Teilen Brom übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung überlassen. Die Reaktion ging ungemein langsam vor sich; erst innerhalb 8 Tagen war sie beendet, d. h. es war alles flüssige Brom verschwunden, ebenso war der gesamte Quercit in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit war von Bromdämpfen dunkelrotbraun gefärbt. Um letztere zu entfernen, wurde anfangs Kohlensäure in lebhaftem Strome durchgeleitet, bis die Flüssigkeit nahezu farblos geworden war. Dies dauert jedoch auffallend lange, offenbar deshalb, weil die in reichlicher Menge vorhandene Bromwasserstoffsäure auf das freie Brom sehr energisch lösend wirkt. Da andererseits, vorläufig wenigstens, jede Erhitzung der Mischung vermieden werden sollte, um sekundäre Zersetzungen zu vermeiden — eine Vorsicht, welche durch die späteren Beobachtungen nur allzusehr bekräftigt wurde —, schlug ich das folgende Verfahren ein, welches sich trefflich bewährte.

Die Flüssigkeit wurde nach dem Verschwinden des flüssigen Broms, also nach Beendigung der Oxydation, in eine flache Schale gegeben und sofort unter beständigem Umrühren mit feuchtem Silberoxyd versetzt. In dem Masse,

als letzteres die Bromwasserstoffsäure wegnimmt, verdunstet das freie Brom mit zunehmender Leichtigkeit und überdies scheidet sich das Bromsilber in weit kompakterer und leichter filtrierbarer Form ab, als wenn man zuvor das freie Brom durch Kohlensäure verjagt und dann die Behandlung mit Silberoxyd folgen lässt. Erst wenn sämtliches freie Halogen verschwunden und gleichzeitig nur mehr wenig Bromwasserstoffsäure vorhanden ist, erscheint es ratsam, die Mischung in eine Flasche zu spülen und nun den Rest des nötigen Silberoxyds in kleinen Mengen und unter kräftigem Umschütteln einzutragen, bis eine abfiltrierte und mit Salpetersäure angesäuerte Probe auf Zusatz von Silbernitrat einerseits und Salzsäure andererseits völlig klar bleibt, d. h. weder freie Bromwasserstoffsäure noch auch gelöstes Silber enthält.

Die auf diese Weise erhaltene bromwasserstofffreie Lösung war zumeist wasserhell, manchmal schwach gelb gefärbt. Dieselbe reagierte sauer, reduzierte stark Fehling'sche Lösung und lieferte beim Erhitzen mit Silbernitrat neuerdings eine Ausscheidung von Bromsilber. Diese Beobachtungen liessen auf das Vorhandensein folgender Oxydationsprodukte schliessen:

1. Reduzierende Körper (Ketone);
2. organische Säuren, jedoch keine Oxalsäure;
3. ein bromhaltiges Produkt.

Leider zeigte das weitere Verhalten der Flüssigkeit, dass jedes Bemühen, den bromhaltigen Körper zu gewinnen, aussichtslos sein musste. Denn beim Konzentrieren der Flüssigkeit, beim direkten Eindampfen, ja sogar schon beim Verdunsten im Vakuum über Schwefelsäure, zersetzte sich der bromhaltige Körper. Die Flüssigkeit färbte sich nämlich gelb bis braun und gab dann schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Silbernitrat sofort wieder einen Niederschlag; es war also Bromwasserstoffsäure abgespalten worden. Demnach wurden Versuche nach dieser Richtung hin, d. h. um

den bromhaltigen Körper zu gewinnen, nicht weiter angestellt.

Da, wie in der Einleitung betont, man durch Einwirkung von Brom ketonartige Körper erwartete, die Flüssigkeit auch sehr stark Fehling'sche Körper reduzierte, wurde in erster Linie getrachtet, diese reduzierenden Substanzen zu fassen und zu charakterisieren.

II. Versuche zur Gewinnung des reduzierenden Körpers.

Der Umstand, dass die Oxydationsflüssigkeit sich beim Erwärmen zersetzte, konnte nur einen Weg behufs Konzentration der Lösung übrig lassen, nämlich das Verdunsten im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure und Aetzkali. (Letzteres wurde deshalb genommen, weil beim Verdunsten durch die Zersetzung des bromhaltigen Körpers Bromwasserstoffsäure entstand.) Je weiter die Verdunstung vor sich ging, um so mehr wurde die Flüssigkeit gelber gefärbt, bis sie schliesslich zu einem honiggelben Sirup eingedickt war.

In diesem Stadium war im Sirup eine weisse krystallinische Ausscheidung zu bemerken, die durch Umrühren und Einrühren von Aceton grösser wurde. Später wurde statt Aceton 85% Alkohol genommen. Unter dem Mikroskope erkannte man kleine wetzsteinartige Krystalle.

Dieselben wurden von der sirupösen Mutterlauge durch Absaugen und Auswaschen mit 50proz. Wasseraceton (später mit 85proz. Alkohol) gewonnen. Nachdem sie im Vakuum getrocknet war, zeigte die anscheinend nahezu chemisch reine Substanz folgende Eigenschaften: Die Krystalle waren in Wasser sehr leicht löslich; sie reduzierten Fehling'sche Lösung ziemlich stark, wenn auch nicht mehr in dem Masse wie die ursprüngliche Flüssigkeit. Beim Erhitzen auf 180° trat Zersetzung ein; ein scharfer Schmelzpunkt liess sich

nicht feststellen. Brom war in dem erhaltenen Körper keines nachzuweisen.

All diese Eigenschaften liessen den Gedanken berechtigt erscheinen, dass man es hier mit einem neuen Körper, und zwar mit dem reduzierenden, zu thun habe. Doch dieser Gedanke war verfrüht; denn die weitere Untersuchung ergab, dass es nur unveränderter Quercit war.

Um die Krystalle zu reinigen, wurden sie in 4 Teilen Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde tropfenweise Aceton gegeben. Die ersten Tropfen verursachten keine Trübung, welche bei längerem Zusetzen von Aceton zwar entstand, beim Umschütteln jedoch wieder verschwand. Als Wasser und Aceton ungefähr zu gleichen Teilen vorhanden war, wurde die Mischung behufs Krystallisation stehen gelassen. Eine Krystallbildung trat nicht ein; dies geschah jedoch, und zwar in reichlicher Menge, als das Verhältnis von Aceton zu Wasser 8 : 3 betrug. Die von der Mutterlauge befreiten und getrockneten Krystalle wurden in 3 Teilen Wasser durch gelindes Erwärmen gelöst, die Lösung filtriert und der Verdunstung im Vakuum überlassen. Dabei bildeten sich derbe Prismen, welche Fehling'sche Lösung nicht mehr reduzierten, während die Mutterlauge und die am Rande befindlichen Krystalle solche noch reduzierten. Diese neue Krystallform hatte ziemlich Aehnlichkeit mit der des Quercits. Die Krystalle wurden, nachdem die Mutterlauge abgegossen war, getrocknet, fein pulverisiert und mit der gleichen Menge Wassers digeriert. Dies wurde mehrmals wiederholt. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Krystalle lag bei 215—220°, ohne dass diesmal Zersetzung zuvor eingetreten wäre, während ganz reiner Quercit bei 228° schmilzt.

Ueber die Identität des vermeintlich neuen Produkts mit unverändert gebliebenem Quercit ergaben dann unzweideutigen Aufschluss die Elementaranalysen:

I. 0,2187 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,3468 CO_2 und 0,1507 H_2O;

II. 0,1713 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,2754 g CO_2 und 0,1190 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{12}O_5$:	Gefunden:	
	I.	II.
C: 43,90%	43,25%	43,73%
H: 7,32%	7,66%	7,71%.

Die Reduktionsfähigkeit des Rohproduktes hatte demnach lediglich von einer Beimengung hergerührt und zwar musste die reduzierende Substanz offenbar in Wasser und den gewöhnlichen Solventien ausserordentlich leicht löslich sein.

Nachdem die Mutterlaugen des unverändert gebliebenen Quercits auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure keinerlei Krystallisationsfähigkeit mehr zeigten, versuchte ich die reduzierende Substanz wenigstens als Osazon bezw. als Oxim abzuscheiden.

a) Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin.

Nach allen früheren Versuchen bezw. Beobachtungen über die leichte Zersetzlichkeit der Lösung bei ihrer Verdunstung erschien es als das Richtigste, für den in der Ueberschrift erwähnten Zweck direkt das Filtrat des Bromsilbers zu verwenden, obwohl man auch hier wegen der bereits nachgewiesenen Gegenwart bromhaltiger Körper auf unliebsame sekundäre Reaktionen gefasst sein musste.

Versetzt man nun die ursprüngliche Oxydationsflüssigkeit sofort nach Verjagung des freien Brom und Entfernung der Bromwasserstoffsäure mit soviel essigsaurem Phenylhydrazin (bereitet durch Vermischen der Base mit dem gleichen Ge-

wicht 50proz. Essigsäure), dass auf jedes Molekül des verwendeten Quercits 2 Moleküle davon treffen, so tritt sofort eine starke Rotfärbung auf und nach kurzer Zeit kann man unter dem Mikroskope die Ausscheidung von kleinen Oeltröpfchen bemerken. Nach ungefähr 6—7stündigem Stehen war der Boden mit einem schwarzen schmierigen Harze bedeckt, das nach längerem Stehen etwas fester wurde. Goss man nun die darüber stehende Flüssigkeit ab und versetzte sie mit Wasser, so entstand innerhalb ein bis zwei Tagen neuerdings ein Niederschlag, in welchem man neuerdings unter dem Mikroskope deutlich neben den obengenannten roten Oeltröpfchen gelbe zu Büscheln und Warzen vereinigte Nadeln erblickte. Je nachdem diese Krystalle vorherrschten oder nicht, war die Farbe des Niederschlags mehr gelb oder rot. Die Farbe der Krystalle und der Umstand, dass die Entstehung des Niederschlages durch Erwärmen begünstigt wurde, liessen die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass die vorliegenden Krystalle ein Osazon und kein Hydrazon seien.

Es galt nun einerseits aus dem schmierigen Harze die darin steckenden Krystalle zu bekommen, andererseits die Niederschläge, die reicher an Krystallen waren, umzukrystallisieren. Allein hier sollte ich auf fast unüberwindliche Schwierigkeiten stossen. In Benzol, Alkohol, Aether war der krystallisierte Körper ebenso löslich wie das ihm anhaftende Harz. Auch öfteres Auskochen der alkoholischen Lösung mit Blutkohle führte keine nennenswerte Entfärbung herbei. Dazu kam noch, dass beim Umkrystallisieren sich ein Teil der Krystalle verschmierte. Aus all den Gründen musste der Versuch aufgegeben werden, aus dem in ziemlich beträchtlicher Menge vorhandenen Harze Krystalle zu gewinnen.

Es konnte mir demnach nichts anderes übrig bleiben, als das an Krystallen reiche Material zu reinigen und so

eine analysenreine Substanz zu erhalten. Da die Beobachtung gemacht wurde, dass diese Krystallnadeln in heissem Wasser leichter als in kaltem löslich sind, so wurde ein Umkrystallisieren dadurch versucht, dass man den Niederschlag in Wasser bis zum Kochen erhitzte. Beim Erkalten schieden sich allerdings ziemlich reine Krystalle aus, aber in ungemein geringer Menge; denn die weitaus grössere Mehrzahl wurde durch das in der Wärme flüssig gewordene Harz umschlossen und so der weiteren Einwirkung entzogen.

Der Weg, der mir wenigstens einigermassen gutes Analysenmaterial lieferte, war folgender:

Der Niederschlag wurde in einem kleinen verschlossenen Kölbchen mit möglichst wenig 95proz. Alkohol digeriert. Nach ungefähr $^1/_2$ Stunde wurde der Rückstand, der an Krystallen reicher war, durch Filtrieren von der Lösung getrennt. Dies Verfahren wurde nach dem Trocknen des Rückstandes mit demselben wiederholt. Der zuletzt gebliebene Rückstand wurde nach dem Trocknen in kochendem 50proz. Alkohol gelöst, die Lösung wurde heiss filtriert, Filter wie Trichter mit heissem 50proz. Alkohol nachgewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit wurden getrennt aufgefangen; letztere wurde mit etwas Wasser verdünnt. Beim Erkalten entstand in beiden Teilen eine krystallinische Ausscheidung, welche beide den gleichen Schmelzpunkt hatten, nämlich bei 170° Beginn einer Sinterung und vollständige Schmelzung bei 180°. Die so erhaltenen Krystalle waren gelbe, zu Büscheln und Warzen vereinigte Nadeln, dunkler in derbem Zustande, heller in wenig derbem Zustande. Kurz der äussere Habitus dieser Krystalle war vollständig der eines Osazons.

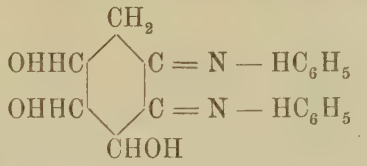
Leider war das ohnehin schon geringe Material durch diese verschiedenartigen Manipulationen so zusammengeschrumpft, dass es nur notdürftig zu einer Stickstoffbestimmung und Elementaranalyse ausreichte.

Das Resultat war folgendes:

0,172 g Substanz gaben in Kupferoxyd verbrannt 0,3953 CO_2 und 0,0993 H_2O, entsprechend 62,69% und 6,42% H.

0,0495 g Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt bei 720 mm Barometerstand und bei einer Temperatur von 17,5°: 8 ccm N, entsprechend 17,41% N.

Für einen Körper von der Formel $C_{18}H_{20}O_3N_4$ und Konstitution:



lassen sich folgende Werte berechnen:

C = 63,53%
H = 5,90%
N = 16,47%.

Demnach scheint es doch ziemlich wahrscheinlich, dass in dem analysierten Körper ein Osazon von der obigen Formel und Konstitution vorgelegen hat.

b) Einwirkung von Hydroxylamin.

Nachdem so durch die Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin ein krystallisiertes Derivat erhalten war, konnte man annehmen, auch ein solches des Hydroxylamins zu erhalten. Zu diesem Versuche wurde gleichfalls die Lösung nach beendeter Bromeinwirkung und Behandlung mit Silberoxyd sogleich genommen, ohne dass sie zuvor konzentriert wurde. Es wurden für je 1 Molekül verwendeten Quercits 2 Moleküle salzsauren Hydroxylamins, gelöst in wenig Wasser, nebst der äquivalenten Menge Soda dazugegeben. Wohl fand eine Reaktion statt, die sich an der Dunkelfärbung der Mischung

zu erkennen gab, aber es war unmöglich Krystalle zu erhalten. Selbst bei der Verdunstung über Schwefelsäure im Vakuum trat eine vollständige Verschmierung unter Gasentwickelung ein.

Ebenso resultatlos verlief

c) die Einwirkung von Semicarbazid.

1 g Semicarbazid und die äquivalente Menge krystallisierter Soda wurden mit 100 g der frischen, nicht konzentrierten Ketonlösung versetzt (entsprechend 1,2 g Quercit). An der sofort nach dem Vermischen auftretenden gelben Färbung konnte man die stattfindende Reaktion erkennen. Beim Verdunsten im Vakuum wurde die Farbe intensiver und es bildete sich ein honiggelber Sirup, in welchem neben Kochsalzkrystallen minimale Mengen von andersartigen, weissen Krystallen waren. Unter dem Mikroskope erwiesen sich letztere genau so als wetzsteinartige Gebilde, wie sie früher entstanden sind und die hintennach als unverändertes Ausgangsmaterial erkannt wurden. Die Hauptmasse blieb sirupös.

III. Versuche zum Bestimmen der Säuren.

Nachdem durch Erhitzen auf dem Wasserbade der bromhaltige Körper zerstört und die dabei abgespaltene Bromwasserstoffsäure als Bromsilber ausgefällt war, wurde die tief dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit in der Kälte mit kohlensaurem Kalke digeriert. Das Filtrat wurde mit 95proz. Alkohol versetzt. Es entstand ein schmutziger Niederschlag, welcher nach dem Trocknen in Wasser ziemlich schwer löslich war. Die Lösung wurde dann durch Schütteln mit Blutkohle möglichst entfärbt. Aber weder durch Verdunstenlassen der wässerigen Lösung, noch dadurch, dass man sie mit Alkohol vorsichtig sättigte und dann stehen liess, konnte ein krystallisiertes Produkt erhalten werden.

Um wenigstens einigermassen zu wissen, in welcher Menge die organischen Säuren in dem Oxydationsprodukte vorhanden seien, wurde eine bestimmte und genau abgewogene Menge der frischen, noch nicht konzentrierten Lösung mit einer Natronlauge titriert, deren Gehalt an NaOH kurz zuvor durch Oxalsäure festgestellt war. Dieser Versuch hat als Resultat ergeben, dass, wenn man sämtliche organische Säuren als Glykolsäure annehmen würde, 2,04 g dieser Säure aus 12 g Quercit entstanden wären.

Anhang.

Oxydation des Quercits durch verdünnte Salpetersäure.

Kiliani und Scheibler[1]) haben durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure (1,39 spez. Gewicht) auf Quercit circa 5% Schleimsäure erhalten. Ich habe nun gefunden, dass die gleiche Säure auch entsteht, wenn man 1 Teil Quercit mit der fünffachen Menge verdünnter Salpetersäure (1,2 spez. Gewicht) in einem Kölbchen im Wasserbade bei 50° digeriert bis zum Aufhören der Gasentwickelung, welche $^1/_2$ Stunde nach Erreichung jener Temperatur beginnt und circa 4—5 Stunden andauert. Direkt nach dem Erkalten bildet sich zwar keine Ausscheidung; lässt man aber die Lösung, geschützt vor Verdunstung, circa 24 Stunden oder eventuell noch etwas länger stehen, so bedeckt sich der Boden des Kölbchens mit kleinen weissen Kryställchen. Diese sind in Wasser äusserst wenig löslich; ihren Schmelzpunkt fand ich zu 219°, ferner erhielt ich durch Auflösung derselben in Natriumkarbonat und freiwillige Verdunstung ein leicht krystallisierbares Natriumsalz, von dem eine Natrium-Bestimmung gemacht wurde.

0,1394 g bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0630 g ClNa oder 0,02485 g Na, entsprechend 17,84% Na.

Wasserfreies schleimsaures Natrium ($C_6H_4O_8Na_2$) enthält 17,49%.

Somit waren die ausgeschiedenen Krystalle Schleimsäure, die aber hier in noch geringerer Menge entstand, als Kiliani und Scheibler bei Anwendung der konzentrierten Säure konstatiert hatten.

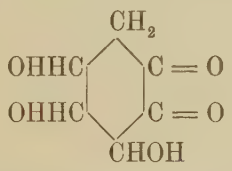
[1]) Ber. 22, 517.

Schluss.

Die vorstehende Arbeit lieferte also folgende positive Resultate:

1) Durch Kaliumpermanganat entsteht Malonsäure neben Kohlensäure, Oxalsäure und anderen, auch reduzierenden Körpern.

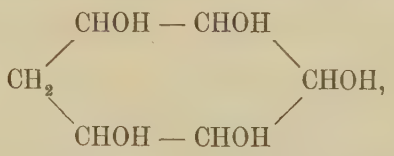
2) Brom bei gewöhnlicher Temperatur und wässeriger Lösung oxydierte den Quercit zu einem Doppelketon, vielleicht von der Konstitution:



dessen Osazon mir zur Analyse vorgelegen hat.

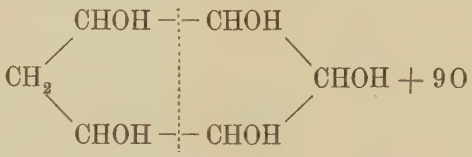
3) Verdünnte Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 erzeugt Schleimsäure, freilich in sehr geringer Menge.

Die zuerst erwähnte Thatsache spricht sehr zu Gunsten der von Kannonikow aufgestellten Formel des Quercits:



wenn man die gleichzeitig von Prunier beobachtete Bildung von Benzol bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure berücksichtigt.

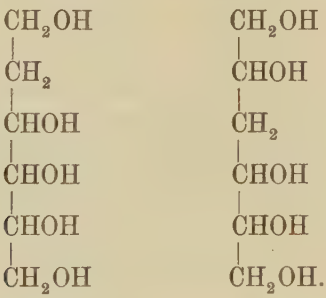
Die Bildung von Malonsäure wäre ohne das Radikal $— CH_2 —$ nicht denkbar. Durch die Einwirkung von Permanganat wurden die dem Radikal $— CH_2 —$ benachbarten Gruppen zu Carboxylen oxydiert und dadurch die Sprengung des Ringes veranlasst.



$$= CH_2(COOH)_2 + 3\,CO_2 + 4\,H_2O \quad \text{und}$$

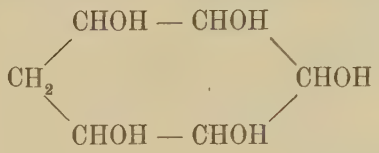
$$C_6H_7(OH)_5 + 8\,O = CH_2(COOH)_2 + C_2O_4H_2 + CO_2 + 3\,H_2O.$$

Wollte man eine offene Kohlenstoffkette im Quercit annehmen, so müssten, nachdem jetzt die Existenz eines Radikals $— CH_2 —$ im Molekül des Quercits erwiesen ist, die beiden folgenden Konstitutionsformeln in Betracht gezogen werden:

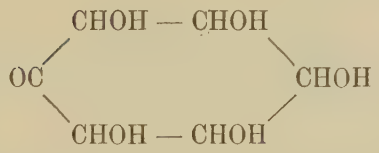


Eine solche Verbindung könnte aber nach den reichen Erfahrungen, welche über die Oxydation derartiger Körper durch Salpetersäure in den Arbeiten von Kiliani und E. Fischer vorliegen, nicht Schleimsäure liefern, sie müsste vielmehr bestimmt eine Trihydroxyadipinsäure ergeben. Sind dagegen die C-Atome zu einer geschlossenen Kette vereinigt, so ist nach anderweitigen Beobachtungen die Wahrscheinlichkeit weit grösser, dass das $— CH_2 —$ von der Salpetersäure zuerst

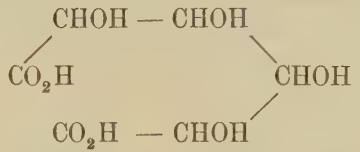
zu CO oxydiert wird, worauf an dieser Stelle die Spaltung der Kette erfolgt, was dann zur Bildung von Schleimsäure führt:



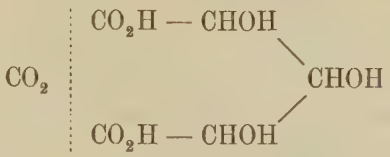
wird zu:



und dies giebt:



Gleichzeitig verläuft der Prozess teilweise aber auch in dem Sinne, dass das zuerst gebildete Radikal CO oxydiert wird zu Kohlensäure und die benachbarten Radikale in Carboxylgruppen sich verwandeln, wodurch Trihydroxyglutarsäure entsteht:



So dürfte denn die vorstehende Arbeit immerhin einen wesentlichen Beitrag zur Klärung der Frage nach der Konstitution des Quercits gebracht haben.

Curriculum vitae.

Johannes Schäfer wurde am 26. April 1862 zu Hessheim in der bayer. Rheinpfalz geboren als Sohn der Fabrikerseheleute Johann Schäfer und Katharina, geb. Maas.

Vom Jahre 1872 ab besuchte er die isolierte Lateinschule Frankenthal, dann vier Jahre später das humanistische Gymnasium zu Speier, das er im August 1880 absolvierte. Nachdem er seiner Militärpflicht in den Jahren 1880/81 als Einjährig-Freiwilliger im Infanterie-Leib-Regiment zu München genügt hatte, studierte er an der dortigen Universität zuerst Philosophie, dann Theologie. Im Jahre 1883 trat er in das Klerikalseminar zu Speier ein, das er im Jahre 1889 nach Empfang der Priesterweihe verliess. Er fand dann in der Rheinpfalz seelsorgerische Verwendung. Verschiedene, aber durchaus ehrenhafte Gründe veranlassten ihn, seinen Beruf zu ändern. Und da sein sittliches wie auch politisches Verhalten tadelfrei waren, wurde er am 4. November 1891 als Studierender der chemisch-technischen Abteilung an der Kgl. Technischen Hochschule zu München immatrikuliert und erhielt am 1. August 1895 das Absolutorium der genannten Abteilung. Im Wintersemester 1895/96 war er im Privat-Laboratorium des Herrn Professors Dr. Kiliani mit der Verfertigung vorstehender Arbeit beschäftigt.